

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

06-235812

(43)Date of publication of application :

23.08.1994

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

G02F 1/1335

(21)Application number : 05-024439

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 12.02.1993

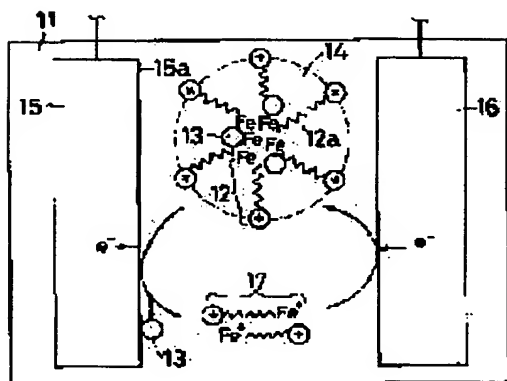
(72)Inventor : TAKAMATSU TOSHIKI

(54) PRODUCTION OF COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a producing method of a color filter having small thickness with small variation of thickness.

CONSTITUTION: A transparent electrode as an anode 15 and a cathode 16 are dipped in such an electrolyte liquid 11 containing cationic group-contg. ferrocene deriv. 12 and hydrophobic colored material 13. The cationic group-contg. ferrocene deriv. 12 forms micelles and the hydrophobic colored material 13 is trapped in the center of the micelle. By applying voltage between the anode and cathode, the cationic group-contg. ferrocene deriv. 12 is oxidized to destroy micelles 13, and the hydrophobic colored material 13 deposits on the transparent electrode as the anode 15. By producing a color filter by using the micelle electrolysis method, the filter is made thin with small variation of thickness.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-235812

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	8507-2K		
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	7408-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-24439

(22)出願日 平成5年(1993)2月12日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 高松 敏明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

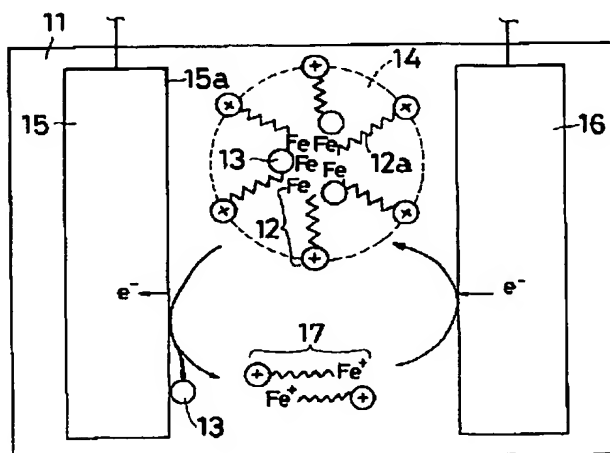
(74)代理人 弁理士 西教 圭一郎

(54)【発明の名称】 カラーフィルタの製造方法

(57)【要約】

【目的】 膜厚が薄く、そのばらつきが小さいカラーフィルタの製造方法を提供する。

【構成】 電解液 11 中には、カチオン性基含有フェロセン誘導体 12 と疎水性着色物質 13 とが含まれる。カチオン性基含有フェロセン誘導体 12 は、ミセル 14 を形成し、その中心部には前記疎水性着色物質 13 が取込まれる。このような電解液 11 中に陽極 15 となる透明電極と陰極 16 とを浸漬して電圧を印加すると、前記カチオン性基含有フェロセン誘導体 12 が酸化されてミセル 14 が崩壊し、疎水性着色物質 13 が陽極 15 である透明電極上に付着する。このようなミセル電解法を用いてカラーフィルタを製造することによって、その膜厚を薄くすることができ、かつばらつきが小さくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透光性基板上に形成された透明電極上にレジストを成膜し、前記レジストの第1の領域を除去し、露出した前記透明電極上にミセル電解法によって第1の着色膜を形成する第1工程と、

残余のレジストの第1の領域とは異なる第2の領域を除去し、露出した前記透明電極上にミセル電解法によって第2の着色膜を形成する第2工程と、

残余のレジストの第1および第2の領域とは異なる第3の領域を除去し、露出した前記透明電極上にミセル電解法によって第3の着色膜を形成する第3工程とを含むことを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項2】 前記第1ないし第3工程の終了後に、残余のレジストを全て除去し、露出した前記透明電極上に黒色膜を形成する第4工程を含むことを特徴とする請求項1記載のカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラー液晶表示装置などに用いられるカラーフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図9は、従来の電着法における着色膜の生成機構を説明するための図である。電着法は、電気泳導法の1種であり、水あるいは非水系の媒体中に高分子樹脂1を溶解させて、該高分子樹脂1を電気化学的に電極上に析出させる方式である。高分子樹脂1を溶解した電着液4には、高分子樹脂1の他に顔料2と電荷付与剤3とが溶解、あるいは分散されている。この電着液4中に陽極5と陰極6とを浸漬し、両者間に直流電圧を印加すると、電気泳導現象によって陽極5に高分子樹脂1と顔料2とが引寄せられ、陽極5上に着色膜が析出する。

【0003】 このような電着法は、陽極5上にのみ着色膜が形成されるので、カラー液晶表示装置などに用いられるカラーフィルタをこの方法で作成すると、位置ずれが生じないという利点がある。電着法をカラーフィルタの作成に応用する例は、M. Sugino et al.: Proc. Japan Display 83 (1983) p. 206や安川、釜森：機能材料11 (1986) p. 28に開示されている。

【0004】 しかしながら、このような電着法でカラーフィルタを作成する場合、陽極5として透明電極を使用し、かつ該透明電極を予め定められる形状にパターン化する必要があるため、大型・高精細化した表示装置では、電極が非常に細かくかつ長くなる。このため、電圧降下が生じ、カラーフィルタの面内均一性が低下する。また、全ての絵素を連結する必要があるため、モザイク配列やデルタ配列などの自由なカラーフィルタの設計が実施しにくいという問題がある。

【0005】 前記問題を解決するために、たとえば特開昭61-272720、特開昭61-281220に

は、透明電極上に感光性レジストを設け、該レジストを選択的に除去して電着を行う方法が開示されている。この方法によって、前記電圧降下が生じることはなくなり、均一性が向上するとともに、自由なカラーフィルタの設計を実施することが可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前述した電着法は、ある電荷を有する高分子樹脂1が電気泳導現象によって陽極5に引寄せられ、陽極5上に高分子膜を形成するものなので、カラーフィルタとして所定の濃度を得るためには、その膜厚が厚くなる。また、膜厚が厚くなることから、膜厚のばらつきが大きくなる。一般に、電着法でカラーフィルタの目標とする色濃度を得るためには、 $2\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ の膜厚が必要であり、そのばらつきは $\pm 0.5\mu\text{m}$ 以内である。特に、液晶表示における中間調表示を精度よく再現するためには、液晶表示素子のセル厚を厳しく制御する必要があるため、上記問題が大きな障害となる。

【0007】 本発明の目的は、膜厚が薄く、かつばらつきが小さいカラーフィルタの製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、透光性基板上に形成された透明電極上にレジストを成膜し、前記レジストの第1の領域を除去し、露出した前記透明電極上にミセル電解法によって第1の着色膜を形成する第1工程と、残余のレジストの第1の領域とは異なる第2の領域を除去し、露出した前記透明電極上にミセル電解法によって第2の着色膜を形成する第2工程と、残余のレジストの第1および第2の領域とは異なる第3の領域を除去し、露出した前記透明電極上にミセル電解法によって第3の着色膜を形成する第3工程とを含むことを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。

【0009】 また、前記第1ないし第3工程の終了後に、残余のレジストを全て除去し、露出した前記透明電極上に黒色膜を形成する第4工程を含むことを特徴とする。

【0010】

【作用】 本発明に従えば、第1工程では、透明電極が形成された透光性基板上にレジストが成膜され、該レジストの第1の領域が除去され、露出した透明電極上にミセル電解法によって、第1の着色膜として、たとえば赤の着色膜が形成される。第2工程では、残余のレジストの第1の領域とは異なる第2の領域が除去され、露出した透明電極上にミセル電解法によって、第2の着色膜として、たとえば緑の着色膜が形成される。第3工程では、残余のレジストの第1および第2の領域とは異なる第3の領域が除去され、露出した透明電極上にミセル電解法によって、第3の着色膜として、たとえば青の着色膜が形成される。

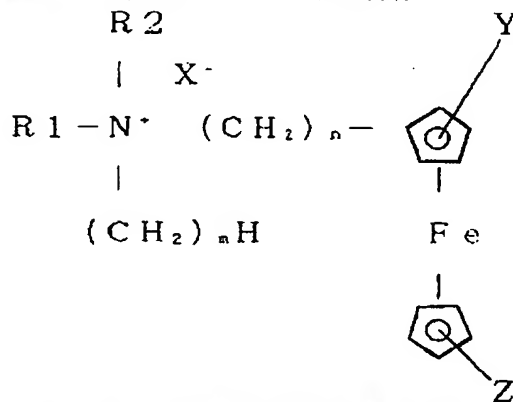
【0011】また、本発明に従えば、前記第1ないし第3工程が完了した後に、第4工程において残余のレジストが全て除去され、露出した透明電極に黒色膜、いわゆるブラックマトリクスが形成される。

【0012】前記ミセル電解法は、ミセルを形成するカチオン性基含有フェロセン誘導体と、前記ミセル内に取込まれる着色物質とを含む水溶液中に、前記透明電極を陽極として陰極とともに浸漬し、両電極間に電圧を印加して、前記着色物質を透明電極上に付着させるものである。このとき、電圧を印加することによって前記カチオン性基含有フェロセン誘導体が酸化され、ミセルは崩壊する。このため、ミセル内に取込まれていた着色物質が解放されて透明電極上に付着することによって、着色膜が形成される。

【0013】したがって、従来の電着法のように顔料を含む高分子膜を透明電極上に形成するのではなく、着色物質のみを直接形成して、カラーフィルタを製造するので、カラーフィルタを薄くすることが可能となる。通常、ミセル電解法によって形成される着色膜の膜厚は0.5 μ m~1.0 μ mとされる。また、薄くすることによってそのばらつきが小さくなるので、本発明によるカラーフィルタを用いた表示装置の色むらが減少し、中間調表示を精度よく再現することが可能となる。通常、前記ばらつきは±0.1 μ mとなる。

【0014】

【実施例】図1は、ミセル電解法の原理を説明するための図である。電解液11中には、カチオン性基含有フェ



... (1)

【0017】ここで、R1、R2はそれぞれ水素または炭素数1~4のアルキル基を表し、Xはハロゲンを表し、Y、Zはそれぞれ水素または置換基を表す。また、m、nは正の整数であり、かつ $8 \leq n+m \leq 14$ の関係を満たす。m、nが前記関係を満足しない場合、すなわちm+nが8未満のときはミセル14の形成が悪くなり、m+nが15以上のときはフェロセン誘導体自身の溶解性が低くなるので好ましくない。

【0018】また、前記疎水性着色物質13としては、水に対して不溶性、あるいは難溶性であり、かつミセル14内に取込まれるものが使用され、たとえばアゾレーキ系染料、不溶性アゾ系染料、フタロシアニン系染料、

ロセン誘導体12と疎水性着色物質13とが含まれる。前記カチオン性基含有フェロセン誘導体12は水系媒体中で疎水性基12aを中心としたミセル14を形成する。該ミセル14の中心部は疎水性雰囲気となるので、前記疎水性着色物質13が取込まれる。この電解液11中に陽極15と陰極16とを浸漬して直流電圧を印加すると、陽極15近傍に存在するミセル14のカチオン性基含有フェロセン誘導体12が酸化される（フェロセン中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化される）。すなわち、前記カチオン性基含有フェロセン誘導体12が電子を失う。このため、ミセル14は崩壊し、疎水性着色物質13が陽極15表面15aに付着（析出）する。前記酸化されたカチオン性基含有フェロセン誘導体17は、陰極16に引寄せられて電子を受取り、再びカチオン性基含有フェロセン誘導体12となってミセル14を形成する。このように、ミセル電解法では、ミセル14の形成/崩壊を繰返ししながら、陽極15表面15aに疎水性着色物質13が付着（析出）し、着色膜が形成される。

【0015】前記カチオン性基含有フェロセン誘導体12としては、たとえばアルキルアンモニウム基を有するフェロセン、またはフェロセン置換体が用いられ、好ましくは第4級アンモニウム基を有するフェロセン、またはアルキル化フェロセンが用いられる。具体的には、下記の化学式(1)で表されるフェロセン誘導体が挙げられる。

【0016】

【化1】

キナクリドン系染料、イソインドリノ系染料、アントラキノン系染料、ペリレン系染料、コバルト系染料およびマンガン系染料が使用される。

【0019】前記電解液11中にはカチオン性基含有フェロセン誘導体12および疎水性着色物質13の他に電気伝導度を調整するために支持電解質が加えられる。該支持電解質は、ミセル14の形成や電極15への疎水性着色物質13の付着（析出）を妨げるものがないものが使用され、たとえば一般的によく用いられるリチウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウムなどの硫酸塩や、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バリウム、アルミニウムなどの酢酸塩が使用される。

【0020】前記カチオン性基含有フェロセン誘導体12の濃度は、疎水性着色物質13をミセル化し得る量であればよく、通常0.1wt%~10wt%とされる。また、疎水性着色物質13の濃度は、通常0.5wt%~30wt%とされる。このようなミセル電解法によって形成される着色膜は、膜厚が0.5μm~1.0μmで、カラーフィルタとして十分な濃度が得られる。また、そのばらつきは、±0.1μm以内となる。

【0021】図2は、本発明の第1の実施例であるカラーフィルタ31aを作成する手順を示す工程図であり、図3は前記手順を段階的に示す断面図である。工程a1では、図3(1)に示されるように透明電極22が形成された、たとえば透光性を有するガラスで実現される基板21上に感光性を有するレジスト23が、図3(2)に示されるように塗布される。該レジストとしては、たとえば東京応化(株)社製のポジタイプレジスト OFPR-800が使用される。工程a2では、図3(3)に示されるように前記レジスト23上に赤の着色膜25を形成するための所定のパターンが形成されたホトマスク24が配置され、レジスト23が露光される。工程a3では、前記レジスト23が現像され、図3(4)に示されるようにレジスト23がパターン化される。工程a4では、第1のミセル電解が実施される。このとき、前記疎水性着色物質13としては、図5(1)の化学式で表されるアントラキノンが使用される。このため、レジスト23が除去されて露出した透明電極22上には、図3(5)に示されるように赤の着色膜25が形成される。工程a5では、第1のミセル電解が終了した基板21が十分に水洗され、乾燥される。

【0022】工程a6では、図3(6)に示されるようにレジスト23上に緑の着色膜27を形成するための所定のパターンが形成されたホトマスク26が配置され、レジスト23が露光される。工程a7では、工程a3と同様にレジスト23が現像され、図3(7)に示されるようにレジスト23がパターン化される。工程a8では、第2のミセル電解が実施される。このとき、前記疎水性着色物質13としては、図5(2)の化学式で表されるフタロシアニングリーンが使用される。このため、レジスト23が除去されて露出した透明電極22上に



は、図3(8)に示されるように緑の着色膜27が形成される。工程a9では、第2のミセル電解が終了した基板21が十分に水洗され、乾燥される。

【0023】工程a10では、図3(9)に示されるようにレジスト23上に青の着色膜29を形成するための所定のパターンが形成されたホトマスク28が配置され、レジスト23が露光される。工程a11では、工程a3、a7と同様にレジスト23が現像され、図3(10)に示されるようにレジスト23がパターン化される。工程a12では、第2のミセル電解が実施される。このとき、前記疎水性着色物質13としては、図5

(3)の化学式で表されるフタロシアニンブルーが使用される。このため、レジスト23が除去されて露出した透明電極22上には、図3(11)に示されるように、青の着色膜29が形成される。工程a13では第2のミセル電解が終了した基板21が十分に水洗され、乾燥される。

【0024】工程a14では、赤、緑、青の着色膜25、27、29が形成された基板が十分に露光され、現像される。このため、残存しているレジスト23が、図3(12)に示されるように除去される。工程a15では、ブラックマトリクスとなる着色膜30を形成するための第4のミセル電解が実施される。このとき、前記疎水性着色物質13としてはカーボンブラックの微粒子が使用される。このため、レジスト23が除去されて露出した透明電極22上には、図3(13)に示されるように着色膜30が形成され、カラーフィルタ31aとされる。工程a16では、基板21が十分に水洗され、乾燥される。

【0025】図4は、第1~第4のミセル電解を説明するための断面図である。1リットルの水に支持電解質として硫酸リチウムを0.2モル溶解し、これにカチオン性基含有フェロセン誘導体12として下記の化学式(2)で表されるカチオン性基含有フェロセン誘導体12を2ミリモル添加し、超音波処理によって均一に分散させる。

【0026】

【化2】

... (2)

【0027】このとき、前記フェロセン誘導体12はミセル14を形成する。次に、疎水性着色物質13として、図5に示されるアントラキノン、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、およびカーボンブラックをそれぞれの工程に応じて10ミリモル添加し、超音波処理を行う。したがって、前記疎水性着色物質13は、ミセル14内に取込まれる。

【0028】このような溶液を電解液32とし、この中にレジスト23が所定の形状にパターン化された基板21と陰極16であるステンレス板33とを浸漬する。基板21に形成された透明電極22を陽極15として、該透明電極22とステンレス板33との間に1Vの直流電圧を30秒印加すると、0.7 μ mの膜厚を有する着色膜25、27、29およびブラックマトリクス30が、それぞれの工程で形成される。

【0029】以上のように本実施例では、ミセル電解法を用いて着色膜25、27、29、30から成るカラーフィルタ31aが形成されるので、従来の電解法に比べてその膜厚を薄くすることができる。また、薄くすることによってそのばらつきが小さくなる。

【0030】図6は、本発明の第2の実施例であるカラーフィルタ31bを作成する手順を示す工程図であり、図7は前記手順を段階的に示す断面図である。第2の実施例におけるカラーフィルタ31bは、工程b1～工程b14までは第1の実施例の工程a1～a14までと同様にして形成され、工程b15以後の工程が異なることを特徴とする。したがって、図7(1)～図7(12)までは図3(1)～図3(12)と同様である。

【0031】工程b15では、図7(13)に示されるように着色膜25、27、29が形成された基板21上に、ブラックマトリクスを形成するためにカラーレジスト41がスピンコート法によって塗布される。このレジスト41は、感光性レジストに顔料を分散させたもので実現され、たとえば富士ハントエレクトロニクス(株)社製の黒のカラーレジストBMKで実現される。また、スピンコート時の回転数は、600rpmとされる。工程b16では、図7(13)に示される基板21のカラーレジスト41が形成されていない表面側から露光処理が施される。したがって、照射された光は、基板21を通過し、前記形成された着色膜25、27、29をマスクとして遮断される。前記着色膜25、27、29は、前記カラーレジスト41の感光波長である370nm付近の光を完全に遮断する。また、露光時の条件は、照射量が23mJ/cm²であり、露光時間が10秒である。工程b17では、露光されたカラーレジスト41が現像され、図7(14)に示されるようなカラーレジスト41が形成され、カラーフィルタ31bとされる。工程b18では、前記基板21が充分水洗され、乾燥される。

【0032】このように本実施例でも、第1の実施例と

同様にミセル電解法によって着色膜25、27、29が形成され、さらにカラーレジスト41が形成されてカラーフィルタ31bとされるので、第1の実施例と同様の効果が得られる。

【0033】図8は、第1および第2の実施例に基づいて形成されたカラーフィルタ31a、31bを用いた液晶表示装置42の構成を示す断面図である。液晶表示装置42は基板21、34、透明電極22、38、カラーフィルタ31aあるいはカラーフィルタ31b、配向膜36、39、偏光板37、40、および液晶層35を含んで構成される。透光性を有する基板21、34間には液晶層35が介在される。基板21の液晶層35側表面21aには、透明電極22とカラーフィルタ31a、あるいはカラーフィルタ31bとがこの順に形成される。さらに配向膜36が形成される。前記透明電極22は、たとえばITO(Indium Tin Oxide)で実現され、配向膜36は、たとえばポリイミド樹脂の表面をラビング処理などの配向処理したもので実現される。基板21の液晶層35側表面21aとは反対側表面21bには、偏光板37が配置される。

【0034】一方、基板34の液晶層35側表面34aには、たとえばTFT(Thin Film Transistor)素子と透明電極38とが形成され、さらに配向膜39が形成される。透明電極38は前記透明電極22と同様のものを実現され、配向膜39は前記配向膜36と同様のものを実現される。基板34の液晶層35側表面34aとは反対側表面34bには、偏光板40が配置される。このように、本発明に基づいて形成されたカラーフィルタ31a、31bは、液晶表示装置42に問題なく用いられる。上記液晶表示装置42は、色むらが減少するとともに、中間調表示を精度よく再現することが可能である。

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、着色物質のみを直接透明電極上に形成するミセル電解法を用いてカラーフィルタを製造するので、カラーフィルタの膜厚を薄くすることができる。また、薄くすることによってそのばらつきが小さくなるので、本発明に基づくカラーフィルタを用いた液晶表示装置の色むらが減少し、中間調表示を精度よく再現することが可能となる。また、ミセル電解法では、着色膜の形成時の印加電圧が従来の電解法と比較して低くなるので、着色物質などへの電気化学的ダメージがなくなり、信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ミセル電解法の原理を説明するための図である。

【図2】本発明の第1の実施例であるカラーフィルタ31aを作成する手順を示す工程図である。

【図3】前記手順を段階的に示す断面図である。

【図4】第1～第4のミセル電解を説明するための断面図である。

【図 5】疎水性着色物質 13 の化学式を示す図である。

【図 6】本発明の第 2 の実施例であるカラーフィルタ 31b を作成する手順を示す工程図である。

【図 7】前記手順を段階的に示す断面図である。

【図 8】第 1 および第 2 の実施例に基づいて形成されたカラーフィルタ 31a, 31b を用いた液晶表示装置 42 の構成を示す断面図である。

【図 9】従来の電着法における着色膜の生成機構を説明するための図である。

【符号の説明】

11 電解液

12 カチオン性基含有フェロセン誘導体

13 疎水性着色物質

14 ミセル

15 陽極

16 陰極

17 酸化されたカチオン性基含有フェロセン誘導体

21 基板

22 透明電極

23 レジスト

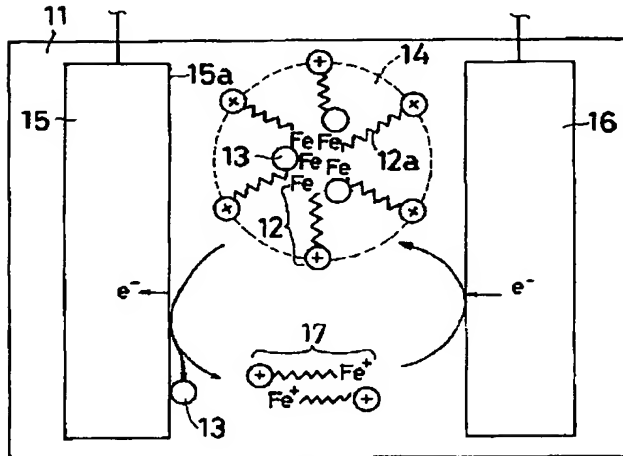
24, 26, 28 ホトマスク

25, 27, 29, 30 着色膜

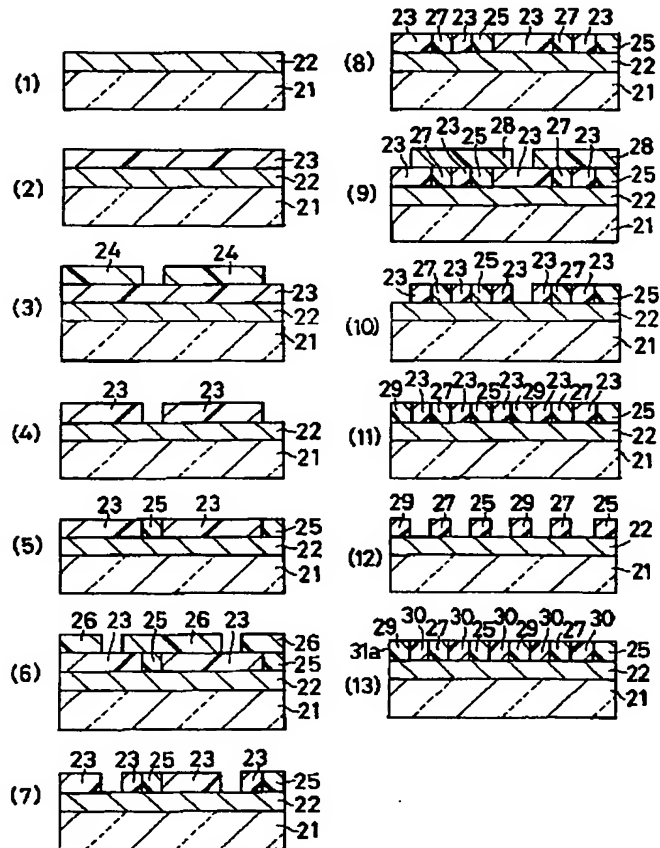
31a, 31b カラーフィルタ

41 カラーレジスト

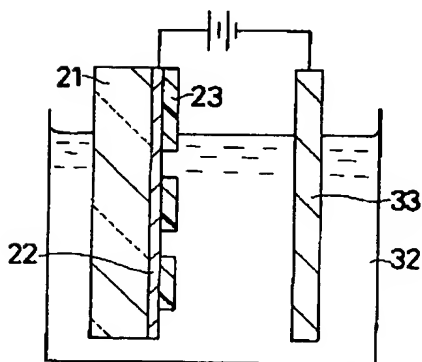
【図 1】



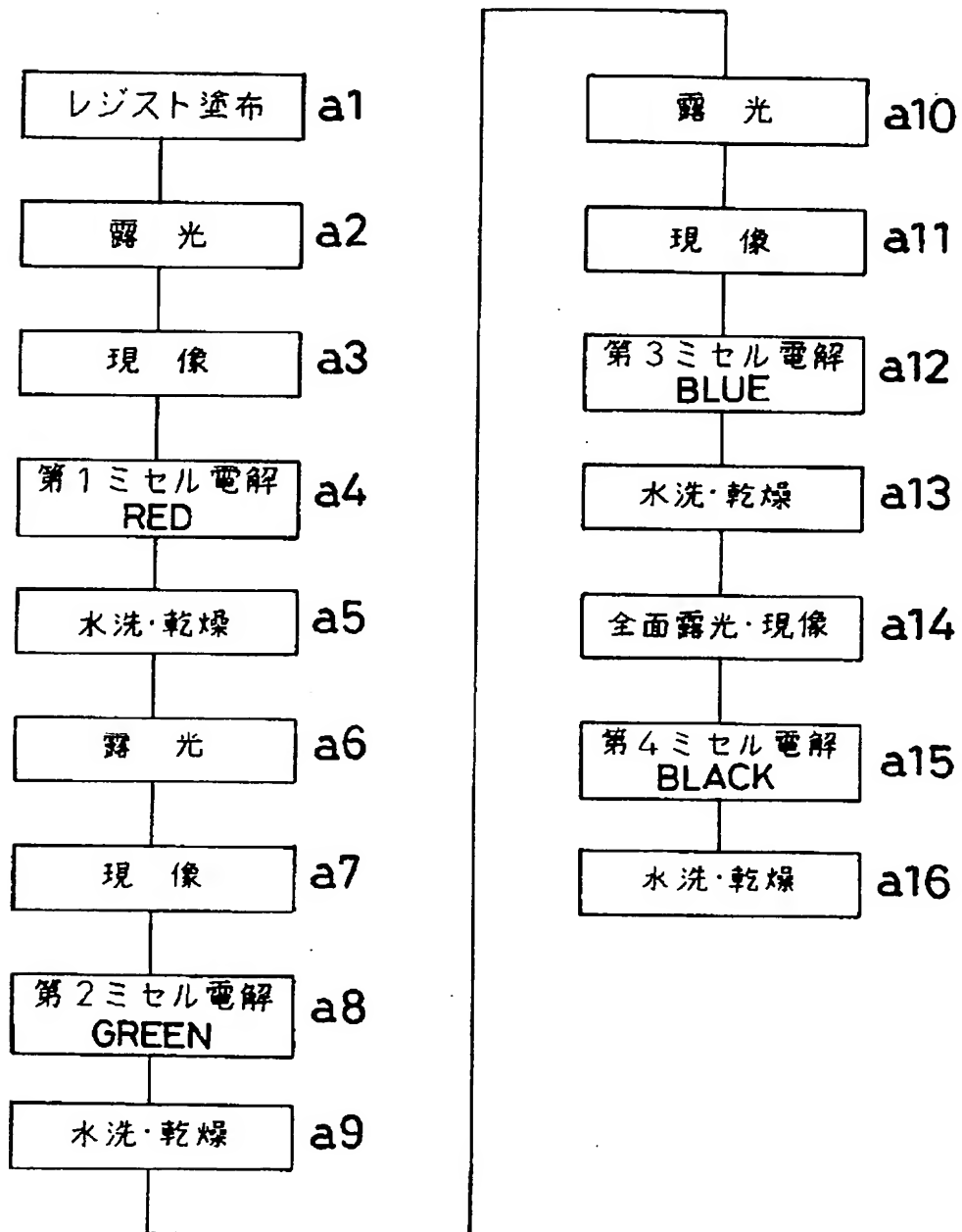
【図 3】



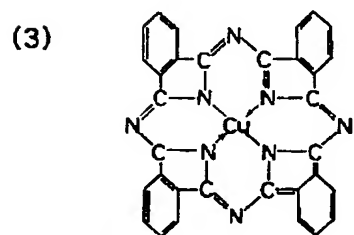
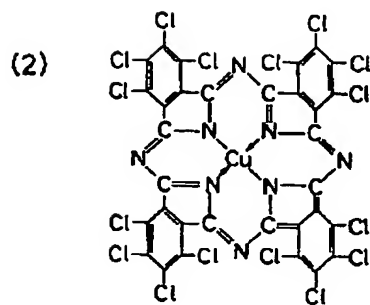
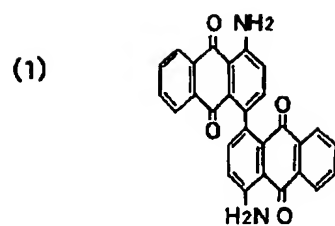
【図 4】



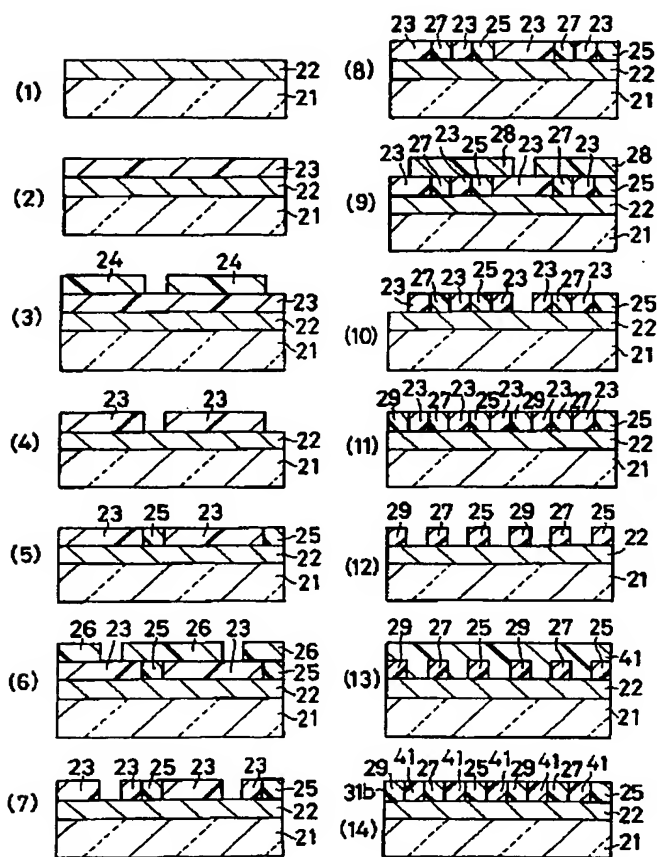
【図2】



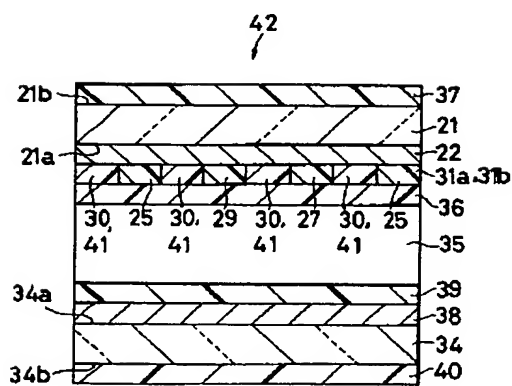
【図5】



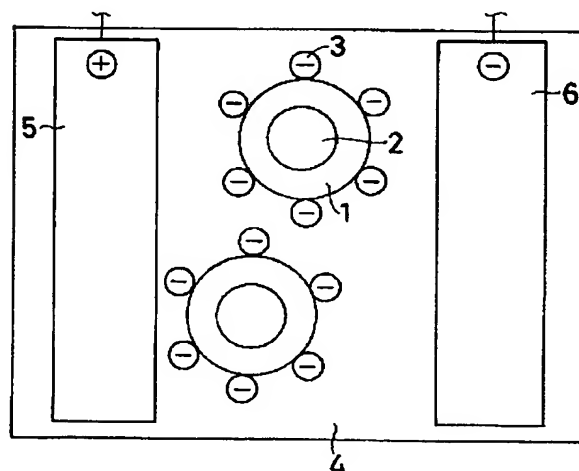
【図7】



【図8】



【図9】



【図6】

